# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2000-082446

(43) Date of publication of application: 21.03.2000



(51)Int.CI.

HO1M 2/02 HO1M 4/06

HO1M 4/64 HO1M 6/08

(21)Application number: 11-106469

(71)Applicant: TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing:

14.04.1999

(72)Inventor: HIKATA SEIICHI

(30)Priority

Priority number: 10195338

Priority date: 10.07.1998

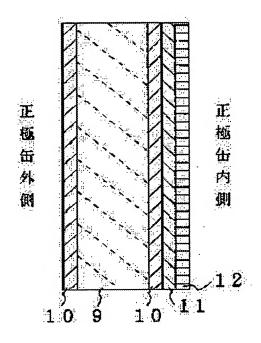
Priority country: JP

## (54) ALKALINE BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the capacity of the alkaline battery and prevent the lowering of a heavy loading characteristic, after storage.

SOLUTION: A can obtained by forming a nickelphosphor plated layer 11 on one side of a cold rolled steel plate 9 previously provided with nickel plated layers 10 on both sides and by pressing, drawing and ironing it such that the side of the nickel-phosphor plated layer 11 becomes the inside surface is used as a positive electrode can of this alkaline battery. Alternatively, the cold rolled steel plate previously provided with the nickel-phosphor plated layers on both sides is prosttrated to form nickel-phosphor alloy plated layers between the steel plate and the nickel-phosphor plated layers, then it is pressed, drawn and ironed to form the can to be used. As necessary, a conductive coating including graphite powder as a primary ingredient is formed further. The use of the positive electrode can such as this prevents increase of internal resistance



despite lessening of the content of the graphite powder in the positive electrode mixture for increasing the capacity, and prevents the lowering of a heavy loading characteristic, after storage.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

23.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

Jear Ching I AU

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

עו ובטטט טטבדדט,ה נטבהוויוטן

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

## [Claim(s)]

[Claim 1] In an alkaline battery equipped with the gel zinc negative electrode with which the centrum of a mixture was filled up the hollow arranged in the positive-electrode can and positive-electrode can of the closed-end cylinder which serves as a positive-electrode terminal — a cylindrical positive electrode — a mixture and a closed-end cylinder-like separator — minding — said positive electrode — The alkaline battery characterized by using the can which carried out drawing ironing so that a nickel-Lynn deposit might be formed in one field of the cold rolled steel plate material which made the nickel-plating layer form in both sides beforehand as said positive-electrode can and the field might turn into an inner surface.

[Claim 2] The alkaline battery according to claim 1 with which the conductive film which uses graphite powder as a principal component is formed in the inner surface of said positive–electrode can.

[Claim 3] a positive electrode — a mixture — the alkaline battery according to claim 1 or 2 whose inner graphite powder content is less than [ 8wt% ].

[Claim 4] In an alkaline battery equipped with the gel zinc negative electrode with which the centrum of a mixture was filled up the hollow arranged in the positive-electrode can and positive-electrode can of the closed-end cylinder which serves as a positive-electrode terminal — a cylindrical positive electrode — a mixture and a closed-end cylinder-like separator — minding — said positive electrode — The alkaline battery characterized by using the can which carried out after treatment of the cold rolled steel plate material which made the nickel-Lynn deposit form in both sides beforehand as said positive-electrode can, was made to form a nickel-Lynn alloy deposit further between a steel plate and a nickel-Lynn deposit, and carried out drawing ironing of this.

[Claim 5] The alkaline battery according to claim 4 with which the conductive film which uses graphite powder as a principal component is formed in the inner surface of said positive–electrode can.

[Claim 6] a positive electrode — a mixture — the alkaline battery according to claim 4 or 5 whose inner graphite powder content is less than [ 8wt% ].

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the alkaline battery carries out an engineperformance improvement and it was made to fit a heavy-loading application. [0002]

[Description of the Prior Art] The application of super-heavy loading or heavy loading has been required of the latest alkaline battery like portable AV equipments, such as a notebook sized personal computer, a CD player, MD player, and a liquid crystal television, and a cellular phone. [0003] in this alkaline battery, after the positive-electrode can carries out drawing ironing of what performed nickel plating to both sides of a steel plate beforehand or it carries out spinning only with a steel plate, it performs nickel plating, and the thing in which the conductive film which uses graphite powder as a principal component was made to form uses it for an inner surface, respectively — having — \*\*\*\* — thereby — a positive electrode — the contact resistance of a mixture and a positive-electrode can was reduced, and the heavy-loading property is improved. [0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] by the way — in order to realize high capacity—ization in an alkaline battery — a positive electrode — a mixture — inner manganese—dioxide content must be made to increase and the content of the graphite powder of an electric conduction agent becomes low inevitably. this — a positive electrode — the contact resistance of a mixture and a positive—electrode can is increased, and it becomes the cause of reducing lowering and the heavy—loading property of a short—circuit current.

[0005] Although making a conductive film form in the inner surface of a positive-electrode can is performed as this cure as described above, such a high capacity-ized cell has the problem that a heavy-loading property falls, after storage, especially elevated-temperature storage. It aims at this invention having coped with the above-mentioned problem, having been made, and attaining high capacity-ization of an alkaline battery, and preventing lowering of the heavy-loading property after storage.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention attained the above-mentioned problem by improving a positive-electrode can. namely, the hollow arranged in the positive-electrode can and positive-electrode can of the closed-end cylinder with which this invention serves as (1) positive-electrode terminal — a cylindrical positive electrode — with a mixture In an alkaline battery equipped with the gel zinc negative electrode with which the centrum of a mixture was filled up a closed-end cylinder-like separator — minding — said positive electrode — A nickel-Lynn deposit is formed in one field of the cold rolled steel plate material which made the nickel-plating layer form in both sides beforehand as said positive-electrode can, and it is characterized by using the can which carried out drawing ironing so that the field might turn into an inner surface.

[0007] Furthermore, instead of making a nickel-plating layer form in both sides beforehand in (2) above (1), this invention makes a nickel-Lynn deposit form in both sides beforehand, carries out after treatment of the cold-rolled-steel material, makes a nickel-Lynn alloy deposit form further

DI LEGOU OURTTO, A LUE I ALLEU DECONA INCI-

between steel and a nickel-Lynn deposit, and is characterized by using the can which carried out drawing ironing of this.

[0008] since the positive-electrode can used with the alkaline battery of the above (1) and this invention of (2) constitutes a concavo-convex field by the very fine crack which the nickel-Lynn deposit formed in the inner surface generated at the time of drawing ironing — a positive electrode — a touch area with a mixture or a conductive film becomes large, and the internal resistance of a cell is reduced. It is rare for an iron substrate to be exposed on the other hand, even if these layers crack since a nickel-plating layer is formed in the case of (1) and the nickel-Lynn alloy deposit is further formed in the bottom of a nickel-Lynn alloy deposit in the case of (2). therefore, oxidation of the iron at the time of carrying out elevated-temperature storage — a positive electrode — contact resistance with a mixture or a conductive film does not become large, and degradation of the heavy-loading property after elevated-temperature storage is small. Moreover, in the case of (2), it joins together by formation of the nickel-Lynn alloy deposit by after treatment more firmly than the case where the upper nickel-Lynn deposit is (1), and degradation of discharge capacity decreases further.

[0009] since the alkaline battery of this invention has such a property — a positive electrode — a mixture — the amount of an inner manganese dioxide is increased — making — consequently, a graphite powder content — less than [ 8wt% ] — even if — since a problem like before does not arise, high capacity—ization can be attained.
[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the example of this invention of the above (1) is explained to a detail.

(Example 1) The nickel-Lynn deposit with a thickness of 2 micrometers was made to form in one field of the cold rolled steel plate material which made the nickel-plating layer with a thickness of 2 micrometers form in both sides beforehand further first. Formation of this nickel-Lynn alloy deposit contained nickel-sulfate 20 g/l, sodium hypophosphite 10 g/l, lactic-acid 25 g/l, and propionic-acid 3 g/l, and was performed with non-electrolyzed nickel-Lynn plating processed in pH4.5 and the bath of 85 degrees C of bath temperature. A plating coat is a nickel-Lynn alloy which includes Lynn 3%.

[0011] Using this steel plate, drawing ironing was carried out and the positive-electrode can was formed in the cylindrical shape of an owner bottom so that a nickel-Lynn alloy deposit side might become inside. The configuration of the deposit of this positive-electrode can is shown in drawing 2. As shown in this drawing, the nickel-plating layer 10 with a thickness of 2 micrometers is formed in the steel plate 9 of a positive-electrode can, and the nickel-Lynn alloy deposit 11 with a thickness of 2 micrometers is formed in the field which becomes the can inside on it.

[0012] Thus, the conductive film which uses graphite powder as a principal component except for the part which touches the gasket of opening at the inner surface of the formed positive—electrode can was formed. The method of application of a conductive film dilutes the conductive paint which uses graphite powder as a principal component with low—boiling point organic solvents, such as a methyl ethyl ketone, and performs it by applying to a positive—electrode can inner surface in the shape of a fog with a spray gun, and it is made not to apply it to the part which touches the gasket of positive—electrode can opening. After applying conductive coating material with a spray gun, a solvent is evaporated with a dryer. The thickness of the remaining electric conduction film has desirable about 1–10 micrometers. The configuration of the deposit of this positive—electrode can is shown in drawing 3. In drawing 3, 12 is a conductive film.

[0013] The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery shown in drawing 1 was assembled using the positive—electrode can with which the conductive film shown in drawing 3 was formed.

JE ZÚDO DOŽITO A IDESCINT LICIN CI DINAMINOS

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **DESCRIPTION OF DRAWINGS**

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view of the alkaline battery which is one example of this invention.

[Drawing 2] Lamination drawing of the positive-electrode can in the example of this invention.

[Drawing 3] Lamination drawing of the positive-electrode can in other examples of this invention.

[Drawing 4] Lamination drawing of the positive-electrode can in other examples of this invention.

[Drawing 5] Lamination drawing of the positive-electrode can in other examples of this invention.

## [Description of Notations]

1 — positive-electrode can and 2 — positive electrode — a mixture, 3 — separator, 4 — gel zinc negative electrode, and 5 — a negative-electrode current collection rod, 6 — insulating gasket, a 7 — ring-like metal plate, and 8 — a metal obturation plate, 9 — cold rolled steel plate material, 10 — nickel-plating layer, and 11 — a nickel-Lynn deposit, the conductive film layer which uses 12 — graphite powder as a principal component, and a 13 — nickel-Lynn alloy deposit.

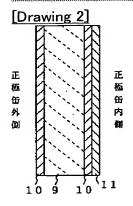
[Translation done.]

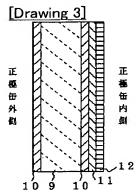
# \* NOTICES \*

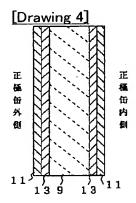
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

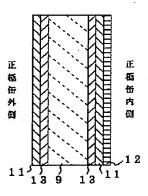
## **DRAWINGS**

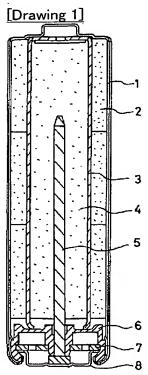






[Drawing 5]





[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2000-82446 (P2000-82446A)

(43)公開日 平成12年3月21日(2000.3.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		酸別記号	FΙ		テーマコード(参考)
H01M	2/02		H01M	2/02	E
	4/06			4/06	E .
	4/64	•		4/64	Λ
	6/08		•	6/08	Λ

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁)

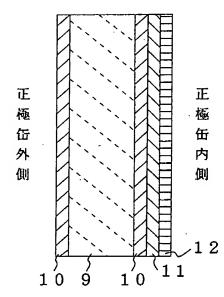
(21)出顧番号	特願平11-106469	(71)出顧人	000003539
			東芝電池株式会社
(22)出顧日	平成11年4月14日(1999.4.14)	W	東京都品川区南品川3丁目4番10号
		(72)発明者	日方 誠一
(31)優先権主張番号	特願平10-195338		東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝
(32)優先日	平成10年7月10日(1998.7.10)		電池株式会社内
(33) 優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	100087332
			弁理士 猪股 祥晃 (外1名)

## (54) 【発明の名称】 アルカリ乾電池

#### (57)【要約】

【課題】アルカリ乾電池の高容量化を達成し、かつ貯蔵 後の重負荷特性の低下を防止する。

【解決手段】アルカリ乾電池の正極缶として、予め両面にニッケルメッキ層10を形成させた冷間圧延鋼板材9の一方の面にニッケルーリンメッキ層11を形成し、その面が内面になるようにプレス絞りしごき加工した缶を使用する。あるいは、予め両面にニッケルーリンメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材を後処理して鋼板とニッケルーリンメッキ層を形成させ、これをプレス絞りしごき加工した缶を使用する。必要によりさらに黒鉛粉末を主成分とする。事電性被膜を形成する。かかる正極缶を用いたことにより、高容量化のために正極合剤中の黒鉛粉末の含有量を減少させても、内部抵抗を増大させず、かつ貯蔵後の重負荷特性の低下を防止することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極端子を兼ねる有底円筒の正極缶と、その正極缶内に配置された中空円筒状の正極合剤と、有底円筒状のセパレータを介して前記正極合剤の中空部に充填されたゲル状亜鉛負極とを備えるアルカリ乾電池において、前記正極缶として、予め両面にニッケルメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材の一方の面にニッケルーリンメッキ層を形成し、その面が内面になるようにプレス絞りしごき加工した缶を使用したことを特徴とするアルカリ乾電池。

【請求項2】 前記正極缶の内面には、黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜が形成されている請求項1記載のアルカリ乾電池。

【請求項3】 正極合剤中の黒鉛粉末含有率が8wt%以下である請求項1または請求項2記載のアルカリ乾電池。

【請求項4】 正極端子を兼ねる有底円筒の正極缶と、その正極缶内に配置された中空円筒状の正極合剤と、有底円筒状のセパレータを介して前記正極合剤の中空部に充填されたゲル状亜鉛負極とを備えるアルカリ乾電池において、前記正極缶として、予め両面にニッケルーリンメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材を後処理して鋼板とニッケルーリンメッキ層の間にさらにニッケルーリン合金メッキ層を形成させ、これをプレス絞りしごき加工した缶を使用したことを特徴とするアルカリ乾電池。

【請求項5】 前記正極缶の内面には、黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜が形成されている請求項4記載のアルカリ乾電池。

【請求項6】 正極合剤中の黒鉛粉末含有率が8wt% 以下である請求項4または5記載のアルカリ乾電池。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、性能改善して重負 荷用途に適するようにしたアルカリ乾電池に関する。 【0002】

【従来の技術】ノート型パソコン、CDプレーヤ、MDプレーヤ、液晶テレビ等の携帯用AV機器、携帯電話などのように超重負荷あるいは重負荷の用途が最近のアルカリ乾電池に要求されてきている。

【0003】かかるアルカリ乾電池において、その正極 缶は、鋼板の両面に予めニッケルメッキを施したものを プレス絞りしごき加工するか、鋼板のみで絞り加工した 後ニッケルメッキを施し、それぞれ内面に黒鉛粉末を主 成分とする導電性被膜を形成させたものが使用されてお り、これにより正極合剤と正極缶との接触抵抗を低減さ せ、重負荷特性を改善している。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】ところでアルカリ乾電 池において高容量化を実現させるためには、正極合剤中 の二酸化マンガン含有率を増加させなければならず、必 然的に導電剤の黒鉛粉末の含有率が低くなる。このことは、正極合剤と正極缶との接触抵抗を増大させ、短絡電流の低下や重負荷特性を低下させる原因となる。

【0005】この対策として、上記したように正極缶の 内面に導電性被膜を形成させることが行われているが、 このような高容量化電池は、貯蔵後、特に高温貯蔵後に 重負荷特性が低下するという問題がある。本発明は上記 問題に対処してなされたもので、アルカリ乾電池の高容 量化を達成し、かつ貯蔵後の重負荷特性の低下を防止す ることを目的とする。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明は上記問題を正極 缶を改良することによって達成した。すなわち本発明 は、(1)正極端子を兼ねる有底円筒の正極缶と、その 正極缶内に配置された中空円筒状の正極合剤と、有底円 筒状のセパレータを介して前記正極合剤の中空部に充填 されたゲル状亜鉛負極とを備えるアルカリ乾電池において、前記正極缶として、予め両面にニッケルメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材の一方の面にニッケルーリンメッキ層を形成し、その面が内面になるようにプレス絞りしごき加工した缶を使用したことを特徴とする。

【0007】またさらに本発明は、(2)上記(1)において予め両面にニッケルメッキ層を形成させる代わりに、予め両面にニッケルーリンメッキ層を形成させ、その冷間圧延鋼材を後処理して鋼材とニッケルーリンメッキ層との間にさらにニッケルーリン合金メッキ層を形成させ、これをプレス絞りしごき加工した缶を使用したことを特徴とする。

【0008】上記(1)および(2)の本発明のアルカ リ乾電池で使用する正極缶は、その内面に形成されたニ ッケルーリンメッキ層が、プレス絞りしごき加工時に発 生した非常に細かいひび割れによって凹凸面を構成する ので、正極合剤や導電性被膜との接触面積が大きくな り、電池の内部抵抗を低減させる。一方、ニッケルーリ ン合金メッキ層の下にはさらに、(1)の場合にはニッ ケルメッキ層が、(2)の場合にはニッケルーリン合金 メッキ層が、形成されているので、これらの層がひび割 れしても鉄の下地が露出することが少ない。したがっ て、高温貯蔵した際の鉄の酸化により、正極合剤や導電 性被膜との接触抵抗が大きくなることがなく、高温貯蔵 後の重負荷特性の劣化が小さい。また、(2)の場合に は後処理によるニッケルーリン合金メッキ層の形成によ り上層のニッケルーリンメッキ層が(1)の場合より強 固に結合し、さらに放電容量の劣化が少なくなる。

【0009】本発明のアルカリ乾電池はこのような特性を有するので、正極合剤中の二酸化マンガンの量を増加させ、その結果、黒鉛粉末含有量を8wt%以下にしても、従来のような問題が生じないので、高容量化を達成できる。

[0010]

【発明の実施の形態】以下、上記(1)の本発明の実施 例について詳細に説明する。

(実施例1)まず、予め両面に厚さ2μmのニッケルメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材の一方の面に更に厚さ2μmのニッケルーリンメッキ層を形成させた。このニッケルーリン合金メッキ層の形成は、硫酸ニッケル20g/1,次亜リン酸ナトリウム10g/1,乳酸25g/1およびプロピオン酸3g/1を含有し、pH4.5、浴温85℃の浴中で処理する無電解ニッケルーリンメッキ法で行った。メッキ被膜はリンを3%含むニッケルーリン合金である。

【0011】この鋼板を用いて、ニッケルーリン合金メッキ層面が内側になるように、有底の円筒形にプレス絞りしごき加工して正極缶を形成した。この正極缶のメッキ層の構成を図2に示す。この図に示されるように、正極缶の鋼板9には厚さ2μmのニッケルメッキ層10が形成され、その上に、缶内側になる面に厚さ2μmのニッケルーリン合金メッキ層11が形成されている。

【0012】このように形成した正極缶の内面に、開口部のガスケットと接する部分を除いて黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成した。導電性被膜の塗布方法は、黒鉛粉末を主成分とする導電性塗料をメチルエチルケトン等の低沸点有機溶剤にて希釈し、スプレーガンによって霧状に正極缶内面に塗布することによって行い、正極缶開口部のガスケットに接する部分には塗布しないようにする。導電塗料をスプレーガンにて塗布した後、乾燥機にて溶剤を蒸発させる。残った導電膜の厚さは1~10μm程度が望ましい。この正極缶のメッキ層の構成を図3に示す。図3において12は導電性被膜である。

【0013】図3に示す導電性被膜が形成された正極缶を用いて、図1に示すJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。この図1において、1は前記の方法で製造した正極端子を兼ねる有底円筒形の正極缶であり、前記したように、この正極缶の内面側には厚さ2μmのニッケルメッキ層が形成され、その上に厚さ2μmのニッケルーリン合金メッキ層が形成され、更にその上に導電性被膜が形成されている。

【0014】この正極缶内には円筒状に加圧成形した3個の正極合剤2が分割充填されている。正極合剤2は二酸化マンガン粉末と黒鉛粉末を混合し、これを成形型を用いて所定の圧力で中空円筒状に加圧成形したものであり、放電容量の高容量化のために正極合剤2中の黒鉛粉末含有率は8wt%となっている。

【0015】また、正極合剤2の中空部にはアセタール 化ポリビニルアルコール繊維の不織布からなる有底円筒 状のセパレータ3が配置されている。このセパレータ3 を介して、無汞化亜鉛合金粉末、アルカリ電解液及びゲ ル化剤としてのポリアクリル酸からなるゲル状亜鉛負極 4が充填されている。ゲル状亜鉛負極4内には真鍮製の 負極集電棒5が、その先端部をゲル状負極4に差し込む ようにして装着されている。負極集電棒5の上部外周及 び正極缶1の上部内周面には二重環状のポリアミド樹脂 からなる絶縁ガスケット6が配設されている。また、絶縁ガスケット6の二重環状部の間にはリング状の金属板 7が配設され、かつ金属板7には負極端子を兼ねる帽子型の金属封口板8が集電棒5の頭部に当接するように配設されている。そして、正極缶1の開口縁を内方に屈曲させることによりガスケット6及び金属封口板8で正極 缶1内を密封口している。

【0016】(実施例2)その内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成せず、それ以外は実施例1と同様にして製造した正極缶を用いて、実施例1と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0017】(比較例1)子め両面に厚さ2μmのニッケルメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材を有底の円筒形にプレス絞りしごき加工し、内側面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成したものを正極缶として用い、それ以外は実施例1と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0018】(比較例2)冷間圧延鋼板材を有底の円筒形にプレス絞りしごき加工した後で、厚さ1~2μmのニッケルメッキ層を形成させ、内側面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成したものを正極缶として用い、それ以外は実施例1と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0019】(比較例3)内側面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成しないで、それ以外は比較例1と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0020】(比較例4)内側面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成しないで、それ以外は比較例2と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0021】上記のようにして組み立てた実施例1~2、比較例1~4の各LR6形アルカリ乾電池について、60℃で0日、10日及び60日間貯蔵した後の、20℃における内部抵抗と放電容量を調べ、その結果を表1に示した。内部抵抗(mΩ)はそれぞれの電池10個を1kHzの交流抵抗計を用い測定し、それらの平均値を示した。放電容量はそれぞれの電池10個について2Ω連続放電試験を実施し、終止電圧0.9 Vまでの持続時間(min)の平均値を示した。

[0022]

【表1】

	メッキの種類	専電性被膜の	内部抵抗 (mΩ)			放電容量 (min)		
	7,101	有無	0日後	10日後	60日後	0 日後	10日後	60 日後
実施例1	Ni - P前/ゥキ	有り	102	104	114	171	165	147
実旌例 2	Ni 一P前jŋキ	無し	104	108	1.21	1.70	159	140
比較例1	Ni前jyキ	有り	123	136	1.63	1.62	153	125
比較例 2	Ni 後ょっキ	有り	123	159	1.82	1.58	147	90
比較例3	Ni 前メッキ	無し	159	172	200	138	100	65
比較例 4	Ni 後/yキ	無し	162	185	276	137	77.	39

【0023】上記表から明らかなように、実施例1~2は、比較例1~4に比べて、60℃に60日間貯蔵して も電池の内部抵抗の増大が少なく、放電容量の劣化も少ないことが判る。

【0024】次に上記(2)の本発明の実施例について説明する。

(実施例3)まず、予め両面に厚さ2~3μmのニッケルーリンメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材のフープ材に、500~600℃の温度を数時間かけ、鋼板とニッケルーリンメッキの間にニッケルーリント・キ層を形成させた。なお、ニッケルーリンメッキ層の形成は上記実施例1と同じ方法によって行なった。

【0025】この鋼板を用いて有底の円筒形にプレス絞りしごき加工して、正極缶を形成した。この正極缶のメッキ層の構成を図4に示す。この図に示されるように、正極缶の鋼板9には厚さ2~3μmのニッケルーリンメッキ層11が形成され、それと鋼板9との間にはニッケルーリン合金メッキ層13が形成されている。

【0026】このように形成した正極缶の内面に、開口部のガスケットと接する部分を除いて黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成した。導電性被膜の塗布方法は、前記実施例1と同じで、黒鉛粉末を主成分とする導電性塗料をメチルエチルケトン等の低沸点有機溶剤にて希釈し、スプレーガンによって霧状に正極缶内面に塗布することによって行い、正極缶開口部のガスケットに接する部分には塗布しないようにする。導電塗料をスプレーガンにて塗布した後、乾燥機にて溶剤を蒸発させる。

残った導電膜の厚さは $1\sim10\mu$ m程度が望ましい。この正極缶のメッキ層の構成を図5に示す。図5において12は導電性被膜である。

【0027】得られた正極缶を用いて、実施例1と同様に図1に示すJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。前記したように、この正極缶の内面側には厚さ1~2μmのニッケルーリン合金メッキ層が形成され、その上に厚さ1~2μmのニッケルーリンメッキ層が形成され、更にその上に導電性被膜が形成されている。

【0028】(実施例4)その内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成せず、それ以外は実施例3と同様にして製造した正極缶を用いて、実施例3と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0029】上記の実施例3および実施例4のアルカリ 乾電池と、前記比較例1~4のアルカリ乾電池とについ て、60℃で0日、10日及び60日間貯蔵した後の、 20℃における内部抵抗と放電容量を調べ、その結果を 表2に示した。内部抵抗(mΩ)はそれぞれの電池10個を1kHzの交流抵抗計を用い測定し、それらの平均値を示した。放電容量はそれぞれの電池10個について 2Ω連続放電試験を実施し、終止電圧0.9 Vまでの持 続時間(min)の平均値を示した。

[0030]

【表2】

	メッキの 種類	導電性被膜 内部抵抗(mΩ) の有無			放電容量(min)			
			0日後	10日後	60日後	0日後	10日後	60日後
実施例3	Ni-P合金	有り	104	106	113	176	169	152
	メッキ			-	ļ			
実施例4	Ni-P合金	無し	107	109	125	174	162	146
	メッキ							
比較例1	Ni前	有り	1 2 2	136	161	162	154	125
	メッキ	","			` ` `			
比較例2	Ni後	有り	123	158	182	157	147	91
	メッキ	""	1.		1 0			
比較例3	Ni前	無し	159	172	200	137	101	65
	メッキ	ж		' ' '			` ` `	• •
比較例4	Ni後	無し	1 6 2	186	276	136	76	39
	メッキ		' ' '		1	1.00		

【0031】上記表から明らかなように、実施例3および実施例4は、比較例1~4に比べて、60℃に60日間貯蔵しても電池の内部抵抗の増大が少なく、放電容量の劣化も少ないことが判る。

## [0032]

【発明の効果】以上説明したように、本発明のアルカリ 乾電池は、高容量で重負荷特性に優れており、また貯蔵 特性にも優れている。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例であるアルカリ乾電池の断面 図。

【図2】本発明の実施例における正極缶の層構成図。

【図3】本発明の他の実施例における正極缶の層構成

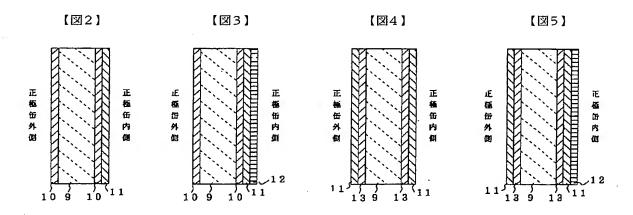
## 図。

【図4】本発明の他の実施例における正極缶の層構成 図.

【図5】本発明の他の実施例における正極缶の層構成 図.

## 【符号の説明】

1…正極缶、2…正極合剤、3…セパレータ、4…ゲル 状亜鉛負極、5…負極集電棒、6…絶縁ガスケット、7 …リング状金属板、8…金属封口板、9…冷間圧延鋼板 材、10…ニッケルメッキ層、11…ニッケルーリンメ ッキ層、12…黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜層、 13…ニッケルーリン合金メッキ層。



【図1】

